ספקטרום ויברציה-רוטציה:

ספקטרום ויברציה רוטציה מכיל בו את כללי הברירה הן של ספקטרום ויברציה והן של ספקטרום רוטציה. ספקטרום זה מתאר את המעברים הויברציוניים המערבים בתוכם מעברים רוטציונים גם כן.

ניקח לדוגמה ספקטרום בליעה. כללי הברירה הם:

$$\Delta v = 1$$
$$\Delta J = \pm 1$$

האנרגיה של המערכת , אם כך, תהיה מורכבת מסכום של אנרגיות – אנרגיה רוטציונית (בקרוב גוף צפיד) ואנרגיה ויברציונית (בקרוב האנהרמוני):

$$E_{v,J} = \omega_e\left(v+\frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^2 + BJ(J+1)$$

לכן נקבל שני סוגי מעברים המקיימים את כללי הברירה הנ"ל:

1. $J \rightarrow J+1 \qquad v \rightarrow v+1$. נחשב את מספר הגל של מעבר זה:

$$\overline{\upsilon} = E_{v+1,J+1} - E_{v,J} = \omega_e\left(v+\frac{3}{2}\right) - \omega_e x_e\left(v+\frac{3}{2}\right)^2 + B(J+1)(J+2) - \omega_e\left(v+\frac{1}{2}\right) + \omega_e x_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^2 - BJ(J+1)$$
$$\overline{\upsilon} = \omega_e - 2\omega_e x_e(v+1) + 2B(J+1)$$

לענף זה של מעברים קוראים ענף R , ולכן:

$$\boxed{\overline{\upsilon}_R = \omega_e - 2\omega_e x_e(v+1) + 2B(J+1)}$$

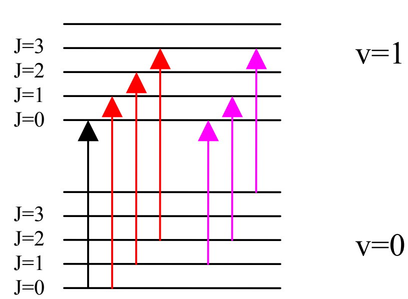
2. $J \rightarrow J-1 \qquad v \rightarrow v+1$. נחשב את מספר הגל של מעבר זה:

$$\overline{\upsilon} = E_{v+1,J-1} - E_{v,J} = \omega_e\left(v+\frac{3}{2}\right) - \omega_e x_e\left(v+\frac{3}{2}\right)^2 + B(J-1)J - \omega_e\left(v+\frac{1}{2}\right) + \omega_e x_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^2 - BJ(J+1)$$
$$\overline{\upsilon} = \omega_e - 2\omega_e x_e(v+1) + 2BJ$$

לענף זה של מעברים קוראים ענף P , ולכן:

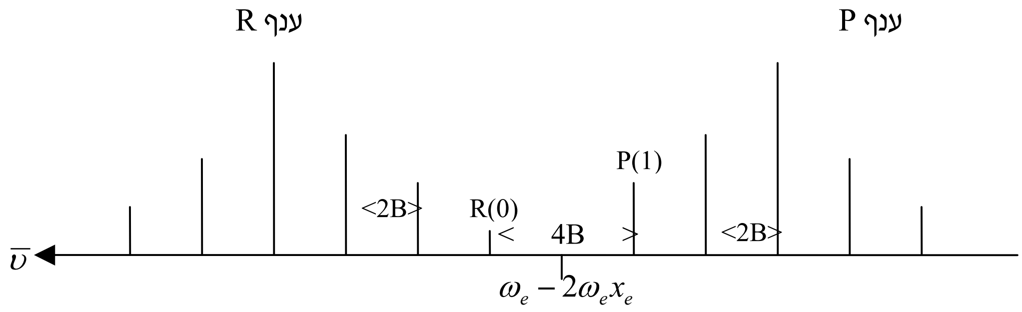
$$\boxed{\overline{\upsilon}_P = \omega_e - 2\omega_e x_e(v+1) + 2BJ}$$

למעשה בספקטרום מסוג זה יש שתי רמות ויברציה ואוסף של רמות רוטציה.



החצים האדומים מתארים את המעברים בענף R, החצים הסגולים מתארים את המעברים בענף P ואילו החץ השחור מתאר מעבר אסור למולקולה לינארית. ענף זה של מעברים אסורים למולקולה לינארית נקרא ענף Q.

נתבונן בשרטוט של ספקטרום ויברציה רוטציה:



הערך של מעברי Q הוא $\omega_e - 2\omega_e x_e$ ולכן עבור מולקולה לינארית לא נקבל קוים בתדירויות אלו.

נבחן כעת שני מעברים רודפים בכל ענף:

$$P(1) = \omega_e - 2\omega_e x_e - 2B$$
$$P(2) = \omega_e - 2\omega_e x_e - 4B$$

סה"כ ניתן לראות כי עבור ענף P ההפרש בין המעברים הוא קבוע ושווה ל-$2B$. המעטפת של המעברים מתאימה להתפלגות בולצמן כפי שכבר הסברנו בפרקים הקודמים.

עבור ענף R:

$$R(0) = \omega_e - 2\omega_e x_e + 2B$$
$$R(1) = \omega_e - 2\omega_e x_e + 4B$$

סה"כ ניתן לראות כי עבור ענף R ההפרש בין המעברים הוא קבוע ושווה ל-$2B$. המעטפת של המעברים מתאימה להתפלגות בולצמן כפי שכבר הסברנו בפרקים הקודמים.

העוצמה של המעברים R(1) ו- P(1) אמורה להיות זהה שכן הם יוצאים מאותה רמת ויברציה ומאותה רמת רוטציה, כלומר האכלוס הוא אותו אכלוס. אך אין זה תמיד נכון שכן מומנט דיפול המעבר יכול להיות שונה בשני המעברים.

המרחק בין המעבר R(0) לבין המעבר P(1) הוא $4B$, כלומר כפול מהמרחק בין המעברים הצמודים האחרים, ולכן בהינתן סט של מדידות ספקטרום נוכל לזהות את מיקום שני הענפים וכך נוכל לשייך את המספרים הקוונטים.

לשם קביעת קבוע הרוטציה נשרטט גרף של $\bar{\upsilon}_R$ כנגד $J+1$ עבור ענף R, ועבור ענף P נשרטט גרף של $\bar{\upsilon}_P$ כנגד J. בשני הגרפים נקודת החיתוך עם ציר ה-Y תהיה $\omega_e - 2\omega_e x_e$, והשיפוע יהיה $2B$, אם כי עבור ענף P יהיה זה שיפוע יורד.

כדי לקבל בנפרד את ערכם של הקבועים $\omega_e, \omega_e x_e$ נלך לאזור ה- *overtones* שם כלל הברירה הוא $\Delta v = 2$. עבור בליעות באזור זה נעשה את אותו איבוד הנתונים וכך וקבל 2 משוואות עם שני נעלמים.

דרך נוספת למציאת כל הקבועים הנ"ל היא לעשות את הניסוי בשיטה של האפקט האיזוטופי כפי שפרטנו בסוף הפרק הקודם.

הטיפול בספקטרום ויברציה רוטציה הוא קצת שונה עבור רוטור לא צפיד. הדבר העיקרי שמשתנה כשעוברים מרמה ויברציונית אחת לשניה זה קבוע הרוטציה , במילים אחרות קבוע הרוטציה B תלוי במספר הקוונטי v.

בטיפול בספקטרום רוטציה עבור רוטור לא צפיד הכנסנו פרמטר D אשר ביטא את אי הצפידות של המערכת. באוסילטור אנהרמוני ככל שעולים ברמות הויברציה אורך הקשר גדל. ולכן האפקט האנהרמוני בא לידי ביטוי רק במעברים בין רמות ויברציה, ומכאן שכשעוסקים במעברים רוטציונים ברמת ויברציה נתונה ניתן להזניח את האפקט האנהרמוני.

ביטוי עבור האנרגיה של קו בספקטרום ויברציה רוטציה של רוטור לא צפיד הוא:

$$E_{v,J} = \omega_e\left(v+\frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^2 + B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2$$

האיבר $D_v J^2(J+1)^2$ לוקח בחשבון את העובדה שהרוטור ברמה ויברציונית נתונה גם משתנה, אך איבר זה כ"כ קטן לניתן להזניחו.

כללי הברירה בספקטרום לא משתנים ולכן:

עבור ענף R:

$$\bar{\upsilon}_R = \omega_e - 2\omega_e x_e(v+1) + B_{v+1}(J+1)(J+2) - B_v J(J+1)$$
$$\bar{\upsilon}_R = \omega_e - 2\omega_e x_e(v+1) + (B_{v+1}-B_v)J^2 + (3B_{v+1}-B_v)J + 2B_{v+1}$$

עבור ענף P:

$$\bar{\upsilon}_R = \omega_e - 2\omega_e x_e(v+1) + (B_{v+1}-B_v)J^2 - (B_{v+1}-B_v)J$$

ככל שעולים ברמת הויברציה קבוע הרוטציה הולך וקטן שכן $B \propto \frac{1}{R_e^2}$, ולכן בענף P המעברים הולכים ומתרחקים זה מזה ככל שעולים ברמת הויברציה , כלומר המרווח בספקטרום הולך וגדל בין המעברים.

נראה תופעה זו באופן מתמטי ביחס לערך $\omega_e - 2\omega_e x_e$:

בענף P:

$$P(1) = -(B_1+B_0) + (B_1-B_0)$$
$$P(2) = -2(B_1+B_0) + 4(B_1-B_0)$$
$$P(3) = -3(B_1+B_0) + 9(B_1-B_0)$$

הענף R, ההפך מענף P , המרווחים בין המעברים ילכו ויצטמצמו:

$$R(1) = 2B_1 + (3B_1 - B_0) + (B_1 - B_0)$$
$$R(2) = 2B_1 + 2(3B_1 - B_0) + 4(B_1 - B_0)$$
$$R(3) = 2B_1 + 3(3B_1 - B_0) + 9(B_1 - B_0)$$

הערכים הספקטרוסקופים שאנו מעוניינים לחלץ הם B_v, B_{v+1}.

נרצה לחלץ הרגרסיה לינארית את הקבועים הנ״ל לחוד. הרעיון מבוסס על המעברים בין הרמות. אם נחסיר בין $R(0)$ לבין $P(2)$ נשאר עם גדלים התלויים ברמת הויברציה הנמוכה שכן שני המעברים הללו מסתיימים באותה רמת ויברציה ורוטציה. נחשב את הערך המתקבל:

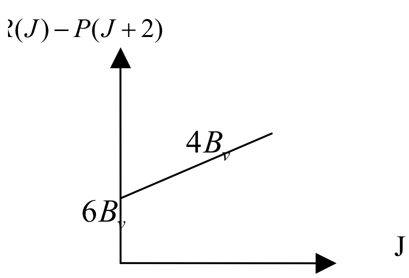
$$R(0) - P(2) = \omega_e - 2\omega_e x_e (v+1) + 2B_{v+1} - \omega_e + 2\omega_e x_e (v+1) + 2(B_{v+1} + B_v) - 4(B_{v+1} - B_v)$$
$$R(0) - P(2) = 6B_v$$

וכך ניתן לחלץ את B_v.

ובאופן כללי:

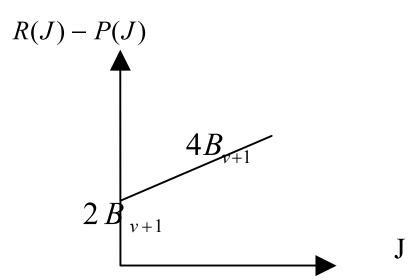
$$R(J) - P(J+2) = \omega_e - 2\omega_e x_e (v+1) + 2B_{v+1} + (3B_{v+1} - B_v)J + (B_{v+1} - B_v)J^2$$
$$\qquad - \omega_e + 2\omega_e x_e (v+1) + (B_{v+1} + B_v)(J+2) - (B_{v+1} - B_v)(J+2)^2$$
$$R(J) - P(J+2) = J^2\left(B_{v+1} - B_v - (B_{v+1} - B_v)\right) + J(3B_{v+1} - B_v + B_{v+1} + B_v - 4B_{v+1} + 4B_v)$$
$$\qquad + 2B_{v+1} + 2B_{v+1} + 2B_v - 4B_{v+1} + 4B_v$$
$$R(J) - P(J+2) = 4B_v J + 6B_v$$

ולכן אם נשרטט גרף של $R(J) - P(J+2)$ כנגד J אנו נגבל גם דרך השיפוע וגם דרך החיתוך עם ציר ה-Y את ערכו של B_v.



כעדי לחשב את B_{v+1} יש להתחיל באותה הרמה, למשל $R(1) - P(1)$ ואז נקבל את הגדלים הספקטרוסקופים התלויים ברמה הגבוהה: $R(J) - P(J) = 4B_{v+1}J + 2B_{v+1}$

ושרטוט הגרף שמתואר במצד אנו מקבלים את ערך קבוע הרוטציה של הרמה אליה אנו מגיעים.



קיים גם קשר אמפירי בין שני קבועי הרוטציה: $B_v = B_e - \alpha_e\left(v + \frac{1}{2}\right)$

כאשר B_e מייצג את קבוע הרוטציה בש"מ. כעת אם אנו יודעים את שני קבועי הרוטציה העוקבים ניתן לחלץ את α_e

בגבול שבו קבוע הרוטציה אינו משתנה המרחק בין R(0) לבין P(1) הוא:

$$R(0)-P(1)=\omega_e-2\omega_e x_e+2B_{v+1}-\left(\omega_e-2\omega_e x_e+\left(B_{v+1}-B_v\right)-\left(B_{v+1}+B_v\right)\right)$$
$$R(0)-P(1)=2B_{v+1}+2B_v$$

מרחק זה נקרא פער האפס והוא תלוי בשני קבועי הרוטציה.

אחת התופעות המעניינות הספקטרום ויברציה רוטציה של גוף לא צפיד, היא שבענף R אנו רואים כי המרווחים בין קווי הבליעה הולכים וקטנים, ואם נלך מספיק רחוק על הספקטרום נגלה תופעה שבה הקו הבא בספקטרום מופיע בתדירות נמוכה יותר מהקו הקודם לו. לתופעה זו קוראים *Band Head*. תופעה זו תתרחש כאשר מתקיים מעבר רוטציוני שבו $R(J+1)<R(J)$, כלומר אם המעברים שווים בתדירות שלהם, ב-J הבא תדירות המעבר תהיה נמוכה יותר. נרצה למצוא את ה-J בו תופעה זו מתרחשת, כלומר נרצה למצוא את ה-J בו מתקיים השוויון הבא: $\bar{\upsilon}(J_{BH})-\bar{\upsilon}(J_{BH}+1)=0$

נגדיר משתנה חדש: $J_{BH}=j$ ונציבו בתדירות המעברים:

$$\left(B_{v+1}-B_v\right)j^2+\left(3B_{v+1}-B_v\right)j=\left(B_{v+1}-B_v\right)(j+1)^2+\left(3B_{v+1}-B_v\right)(j+1)$$
$$\Rightarrow\ j=J_{BH}=-\left(\frac{3B_{v+1}-B_v}{2\left(B_{v+1}-B_v\right)}\right)-\frac{1}{2}$$

נזכור כי $B_v=B_e-\alpha_e\left(v+\frac{1}{2}\right)$, ונציב ביטוי זה בביטוי עבור j:

$$J_{BH}=\frac{2B_e-2\alpha_e(v+2)}{2\alpha_e}-\frac{1}{2}=\frac{B_e-\alpha_e(v+2)}{\alpha_e}-\frac{1}{2}$$

אם נתחשב העובדה ש- α_e קטן ביחס ל- B_e, וכמו כן ש- 1/2 קטן מאוד ביחס למספר שיוצא מהביטוי בשבר, נוכל להזניח איברים אלו ואז $J_{BH}\approx\frac{B_e}{\alpha_e}$.

לשם המחשה להלן טבלה של דוגמאות שונות של ערכים אלו עבור מולקולות שונות. כל נתוני הטבלה הם בתנאים של 300^0k:

המולקולה	$B_e\ [cm^{-1}]$	$\alpha_e\ [cm^{-1}]$	J_{BH}	$J_{\max}$
H_2	60.81	2.99	20	1
D_2	30.43	1.05	29	2
HCl	10.6	0.302	35	3
CO	1.93	0.0175	110	7
N_2	2.01	0.0187	107	7

האיבר $J_{\max}$ מראה לנו כמה מצבים מאוכלסים יש במולקולה, וזה מלמד אותנו שברוב הספקטרומים לא נראה כלל את תופעת ה- *Band Head*.